



(19)

(11) Publication number: 11302992

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 10121668

(51) Intl. Cl.: D21H 17/28

(22) Application date: 16.04.98

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 02.11.99(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: MISAWA CERAMICS CORP

(72) Inventor: MORIJIRI TETSUHISA
NAGASHIMA YUMIKO
KAWAMURA MASAOKI

(74) Representative:

(54) PAPER MAKING
ADDITIVE, ITS
PRODUCTION AND PAPER
PRODUCTION USING SAID
ADDITIVE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a paper making additive capable of improving stiffness without lowering paper strength by compounding a specific grafted starch.

SOLUTION: This paper making additive is composed of a grafted starch obtained by the graft-polymerization of a (meth)acrylamide (B)-containing monomer to starch (A) while keeping the shape of the starch granules without making it pasty. Further, the grafted starch is prepared by the graft-polymerization of 5-90 wt.% of a

BEST AVAILABLE COPY

(meth)acrylamide (B)-containing monomer to 10-95 wt.% of the starch (A); and it is preferable that the paper making additive is added into the raw material(s) at an arbitrary step before paper making raw materials or a prepared paper making raw material is charged into a paper making machine; and subsequently they are formed into sheets to produce paper.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302992

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁶

D 2 1 H 17/28

識別記号

F I

D 2 1 H 3/28

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-121668

(22) 出願日 平成10年(1998)4月16日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年11月7日
紙ハルプ技術協会発行の「創立50周年記念平成9年度年
次大会講演要旨集」に発表

(71) 出願人 390008280

ミサワセラミックス株式会社
愛知県江南市前野町東2番地の1

(72) 発明者 森尻 哲央

埼玉県川口市本蓮4-5-10 ミサワセラ
ミックス株式会社内

(72) 発明者 長嶋 由美子

埼玉県川口市本蓮4-5-10 ミサワセラ
ミックス株式会社内

(72) 発明者 川村 正明

埼玉県川口市本蓮4-5-10 ミサワセラ
ミックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 製紙用添加剤及びその製造方法並びにそれを用いた紙の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紙力を低下させることなく剛度を向上させ得
る製紙用添加剤を提供する。

【解決手段】 デンプンを糊化することなくデンプン粒
子の形態を保持しつつ(メタ)アクリルアミドを含むモ
ノマーをグラフト共重合させることによって得られるグ
ラフト化デンプンを製紙用添加剤として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 デンプン（A）を糊化することなくデンプン粒子の形態を保持しつつ（メタ）アクリルアミド（B）を含むモノマーをグラフト共重合させて得られるグラフト化デンプンから成る製紙用添加剤。

【請求項 2】 グラフト化デンプンが、デンプン（A）10～95重量%に（メタ）アクリルアミド（B）を含むモノマー5～90重量%をグラフト共重合させて調製したものであることを特徴とする請求項 1 記載の製紙用添加剤。

【請求項 3】 上記5～90重量%のモノマーが、5～90重量%の（メタ）アクリルアミド（B）、0～45重量%のカチオン性ビニルモノマーまたはその塩

（C）、0～45重量%のアニオン性ビニルモノマーまたはその塩（D）及び0～45重量%のその他の共重合可能なモノマー（E）から成ることを特徴とする請求項 1 記載の製紙用添加剤。

【請求項 4】 デンプン（A）を糊化することなくデンプン粒子の形態を保持しつつ、（メタ）アクリルアミド（B）を含むモノマーをグラフト共重合させることを特徴とするグラフト化デンプンから成る製紙用添加剤の製造方法。

【請求項 5】 製紙原料ないし調製紙原料を抄紙機に送入する以前の任意の過程において、該原料中に請求項 1、2または3の製紙用添加剤を配合し、次いで抄造することを特徴とする紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、製紙用添加剤、並びにそれを用いた紙の製造方法に関する。更に詳しくは、デンプンを糊化することなくデンプン粒子の形態を保持しつつ、（メタ）アクリルアミドを含むモノマーをグラフト共重合して得られるグラフト化デンプン（以後これを未糊化デンプングラフトポリマーと呼ぶことがある）を主成分とする製紙用添加剤並びにその製紙用添加剤を用いて紙を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在の紙市場の動向として、紙の軽量化や、抄造系における中性抄造化、紙の再生化が進められ、紙の厚さが減り、かつ紙の弾性率が低下する方向にある。紙の剛度は $E \times t^3$ （E：紙の弾性率、t：紙の厚さ）に比例するといわれており、厚さや弾性率が低下すると剛度も低下し、情報処理機器での紙詰まりや、段ボールでの膨れなど、様々な障害をもたらす。従来、剛度を向上させる技術として、特開平 7-238490、特開平 7-34395などに記載の方法が提案されている。特開平 7-238490は、薬品を紙の表面に塗布する（いわゆる外添の）手法を採るものであるため、抄造とは別の設備を必要とし、塗布した薬品の乾燥にまたエネルギーを必要とするなどの不利点を有する。特開平

7-34395は、紙抄造における通常の原料パルプに一部マーセル化したパルプを配合するもので、原料パルプのコストを圧迫する恐れがある。その他、嵩高剤、マイクロ中空バルーンを用いて紙の厚さを上げる方法等が考えられるが、これらの方法は価格的に実用性に乏しいことばかりではなく、繊維間の水素結合を阻害して紙力を低下させるという大きな欠点を有する。

【0003】一方、従来から知られている製紙用添加剤としては、アクリルアミド系紙力剤があり、これらを内添することによって紙力の改善は図られる。しかし、剛度に関しては或る程度の改善は期待できるものの、未だ不十分であった。また、内添紙力剤としてデンプン及びデンプングラフト型ポリマーなども考えられる。一般的なのは特開平 7-112739、特開平 8-113894などに例示されるような、デンプンを加熱することにより糊化したうえでモノマーをグラフト共重合させることによって得られたもので、このようにして得られるデンプングラフトポリマーは紙力増強剤や表面サイズ剤などの製紙用添加剤として実用化されている。しかしながらこれらの剛度に関する改善効果は、前記アクリルアミド系紙力剤と同様に、期待できるほどのものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、紙力を低下させることなく剛度を向上させる製紙用添加剤としての未糊化デンプングラフトポリマーを提供するものである。本発明は、更に、未糊化デンプングラフトポリマーから成る製紙用添加剤を用いることにより、剛度の高い紙を製造することを可能とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、紙力を低下させることなく剛度を向上させることを目的として鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、総量比 10～95重量%のデンプン（A）を糊化することなくデンプン粒子の形態を保持しつつ、総量比 5～90重量%の（メタ）アクリルアミド（B）を含むモノマー【例えば、（メタ）アクリルアミド（B）を 5～90重量%、カチオン性ビニルモノマー（C）を 0～45重量%、アニオン性ビニルモノマー（D）を 0～45重量%及びその他の共重合可能なモノマー（E）を 0～45重量%含有するモノマー】をグラフト共重合して得られる未糊化デンプングラフトポリマーを主成分とする製紙用添加剤並びに該製紙用添加剤を用いて紙を製造する方法が提供される。

【0006】グラフトさせるデンプン（A）を具体的に例示すると、酸化デンプン、カチオン化デンプン、生デンプン、リン酸エステル化デンプン、 α 化デンプン等が挙げられる。デンプンの種類においてはタピオカデンプン、コーンデンプン等が挙げられるが、これについては特に問わない。配合比については、デンプン（A）と（メタ）アクリルアミド（B）を含むモノマーとの総量

比で10～95重量%が望ましい。10重量%より少ない量比で調製した場合、未糊化デンプンの特性が十分に生かされず剛度向上効果は乏しい、また逆に95重量%を超える量比で調製した場合は、ポリマー部分の特性が十分に生かされず剛度は低下する。

【0007】(メタ)アクリルアミド(B)を含むモノマーはそれぞれ単独で用いても、併用しても良いが、経済性の点からアクリルアミドが好ましい。この配合比については、デンプン(A)と(メタ)アクリルアミド(B)を含むモノマーとの総量比で5～90重量%が望ましい。これが5重量%に満たない量比で調製した場合、アクリルアミドの紙力向上効果を十分に発揮することができず、紙の弾性率は低下する。また90重量%を超える場合はデンプン類(A)の量比が10重量%を下回ることとなるので、デンプンの特性を十分に生かすことができず、剛度は向上しない。

【0008】(メタ)アクリルアミド(B)と併用し得るカチオン性ビニルモノマー及びそれらの塩類(C)の例としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の3級アミノ基を有するビニルモノマー、または、それらの塩酸、硫酸もしくは酢酸などの無機酸乃至は有機酸の塩類、あるいは3級アミノ基を有するビニルモノマーとメチルクロライド、メチルプロマイド等のアルキルハライド、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド等のアリールアルキルハライド、ジメチル硫酸、エピクロロヒドリン等の4級化剤との反応によって得られる4級アンモニウム塩を含有するビニルモノマーを例示することができ、これらのモノマーは2種類以上併用しても良い。配合比については、デンプンとモノマー類の総量比で0～45重量%が望ましい。45重量%を超える量比で調製した場合は、アクリルアミド類部分の特性が十分に生かされず、剛度の向上にはつながらない。

【0009】(メタ)アクリルアミド(B)と併用し得るアニオン性ビニルモノマー及びそれらの塩類(D)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、及びスルホン酸類、又は、それらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を例示することができ、これらのモノマーは2種類以上併用しても良い。配合比については、デンプンとモノマー類の総量比で0～45重量%が望ましい。45重量%を超える量比で調製した場合は、アクリルアミド類部分の特性が十分に生かされず、剛度の向上にはつながらない。

【0010】その他の共重合可能なモノマー類(E)としては、ノニオン性モノマーや架橋モノマーなどが挙げ

られる。ノニオン性モノマーとしては、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等が例示され、架橋モノマーとしては、メチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の二重結合を2つ有するモノマー、トリアクリルホルマール等二重結合を3つ有するモノマー、グリシジル(メタ)アクリレート等反応性官能基を有するビニルモノマーを例示することができる。これらのモノマーは2種類以上併用しても良い。配合比については、デンプンとモノマー類の総量比で0～45重量%が望ましい。45重量%を超える量比で調製した場合は、デンプン部分とポリマー部分又はアクリルアミド類部分の特性が十分に生かされず、剛度の向上にはつながらない。

【0011】共重合の方法については特に制限はなく、一般の紙力剤で用いられているようなラジカル重合を、未糊化デンプンの分散液中で行うのが好ましい。また、先に重合したポリマーに、架橋剤等を用いてデンプンとグラフトさせる手法も可能である。

【0012】重合溶媒としては、水、アルコール等の極性溶媒の使用が可能であるが、経済性等の問題から、水を使用することが望ましい。そのときのデンプンとモノマーの濃度の総和は1～80重量%、好ましくは、10～50重量%である。

【0013】重合開始剤としては重合溶媒に溶解するものであれば特に限定はない。具体的には、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。これらは、単独でも使用可能であるが、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩等の還元剤などと組み合わせて、レドックス開始剤として使用することが望ましい。また、アゾ化合物も使用可能である。具体的には、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド、及びその塩等を例示することができる。開始剤のほかに必要に応じて、イソプロピルアルコール、アリールアルコール、ホスフィン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム等の連鎖移動剤も使用することができる。

【0014】重合開始剤の添加量はモノマーの総重量和に対して0.01～20重量%、レドックス開始剤として使用する場合、還元剤の添加量は開始剤に対して等モル以下であることが好ましい。

【0015】重合温度は使用するデンプンの種類によって若干の違いはあるが、デンプンが糊化しない温度、概ね60℃以下、好ましくは50℃以下である。重合を速やかに進行させるために重合系内を窒素ガスのような不活性ガスで置換したほうが良い。重合時間は特に限定はないが、概ね1～15時間である。

【0016】本発明によって得られる製紙用添加剤すなわち未糊化デンプングラフトポリマーは、紙の剛度を向上させる目的で、通常の内添薬品と同様に、原料パルプ

中に希釈スラリーの状態に添加して使用する。その際、製紙原料ないし調製紙原料中に該原料中のパルプ乾燥重量に基づいて0.2～15重量%、好ましくは0.3～10重量%、更に好ましくは0.5～5重量%配合し、pH約4.5～約10の条件下で抄造するのが好ましい。この条件を外れて0.2重量%未満の配合量で抄造した場合、剛度向上には不十分であり、逆に15重量%を超える配合量では紙の空隙性が損なわれて剛度は低下する。また、pH約4.5～約10の範囲を外れても同様に紙の剛度を維持することは難しい。

【0017】この未糊化デンプングラフトポリマーは一般的なデンプン製品類と同様に糊化してから使用することも可能であるが、剛度を向上するためには未糊化のままのほうがより効果を発揮しやすい。未糊化のまま使用の場合は、糊化する手間が省け、特別な装置を必要としないので操業的にも好ましいという有利な点が挙げられる。

【0018】

【作用】このようにして得られた本発明の製紙用添加剤はパルプスラリー中に添加されたときにパルプの表面に粒子のままで定着し、紙力を下げずに剛度を向上させる。

【0019】その理由は必ずしも明らかではないが以下のように考えられる。

【0020】本発明の製紙用添加剤、未糊化デンプングラフトポリマーは形態の壊れていない原料デンプンにモノマーをグラフトさせた、すなわち、デンプン粒子がポリマーに巻かれたような形態をとっているため、デンプンが粒子のまま定着し、繊維間を点で結合すると共に分子分散型ポリマーと比較して比較的大きな粒子で定着する。また、紙の乾燥時にこのデンプンは糊化して周囲に広がるが、グラフトしたポリマーに覆われているために、デンプン糊液は比較的狭い範囲までしか広がらない。この特異な歩留状態は、デンプン粒子とその周囲のグラフトポリマーが定着する領域とデンプン粒子やグラフトポリマーの行き渡らない領域とが混在することを意味し、このため繊維間の水素結合に粗密化が起こり、水素結合の弱い領域で空隙性を持たせ、同時に水素結合の強い領域で紙の弾性率を補うものと推察される。

【0021】

【実施例】つぎに、本発明の実施例及び応用例を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に必ずしも限定されるものではない。なお、%は特に限定のない限りすべて重量%である。

【0022】実施例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ(A)210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド(B)86.4g、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート(C)1.8g、イタ

コン酸(D)1.8gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度8800cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0023】実施例2

実施例1の条件において、使用した(A)成分をカチオン化デンプンに変更した以外は、実施例1と同様の操作にて未糊化デンプングラフトポリマーを得た。則ち、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにカチオン化デンプン(A)210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド(B)86.4g、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート(C)1.8g、イタコン酸(D)1.8gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度7600cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0024】実施例3

実施例1の条件において、使用した(B)成分をメタアクリルアミドに変更した以外は、実施例1と同様の操作にて未糊化デンプングラフトポリマーを得た。則ち、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ(A)210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。メタアクリルアミド(B)87.0g、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート(C)1.5g、イタコン酸(D)1.5gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度8400cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0025】実施例4

実施例1の条件において、使用した(C)成分をN,N

ージメチルアミノエチルメタアクリレート・ベンジルクロライド4級塩に変更した以外は、実施例1と同様の操作にて未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0026】則ち、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ(A) 210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド(B) 87.0g、N、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート・ベンジルクロライド4級塩(C) 1.8g、イタコン酸(D) 1.2gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度6200cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0027】実施例5

実施例1の条件において、使用した(C)成分をN、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドに変更した以外は、実施例1と同様の操作にて未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0028】則ち、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ(A) 210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド(B) 85.8g、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(C) 1.8g、イタコン酸(D) 2.4gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度10200cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0029】実施例6

実施例1の条件において、(B)成分をアクリルアミド84.6g、(D)成分を80%アクリル酸4.5gに変更した以外は、実施例1と同様の操作にて未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0030】則ち、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ(A) 210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド(B) 84.0g、N、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート(C) 2.4g、80%アクリル酸(D) 4.5gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共

洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度9800cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0031】実施例7

10 実施例1の条件において、使用した(D)成分をマレイン酸に変更した以外は、実施例1と同様の操作にて未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0032】則ち、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ(A) 210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド(B) 87.0g、N、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート(C) 1.2g、マレイン酸(D) 1.8gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度9300cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0033】比較例1

30 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ291gを仕込み、水を630g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド9.0gに水を30g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度2500cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0034】比較例2

50 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ24.0gを仕込み、水を370g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド270g、N、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート3.0g、イタコン酸3.0gに水を290g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニ

ウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度9700cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0035】比較例3

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド6.0g、N、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート42.0g、イタコン酸42.0gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度3800cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0036】比較例4

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ120gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド30.0g、N、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート150gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度1600cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0037】比較例5

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ120gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド30g、80%アクリル酸187.5gに水を135g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度1800cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0038】比較例6

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ120gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にした。アクリルアミド30g、アクリロニトリル150gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を50℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を50℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度1100cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0039】比較例7

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び還流冷却管を備えた4つ口のフラスコにコーンスターチ210gを仕込み、水を490g加え、攪拌してスラリー状にし、内温を80度まで昇温させて糊化した。アクリルアミド86.4g、N、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート1.8g、イタコン酸1.8gに水を170g加えて別に溶解し、これを洗浄水30gで共洗いしながらフラスコに加え混合、10%硫酸にてpHを4.0に調整した。この後、窒素ガスを吹き込みながら内温を60℃に昇温させ、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.8g、亜硫酸水素ナトリウム0.2gを投入して重合を開始した。内温を70℃に保ちながら3時間反応させた後、調整水を加えて濃度を30%とし、冷却して重合を終了させ、粘度11500cpsの未糊化デンプングラフトポリマーを得た。

【0040】実施例1～7及び比較例1～7の性状は表1に示した。

【0041】応用例

CSF450mlに叩解したLBKPを1.67%パルプスラリーに調製した。パルプに対して硫酸バンドを0.5%添加し、これに実施例1で製造した製紙用添加剤を2.0%添加し、填料として炭酸カルシウムをパルプに対して20%、最後に歩留剤をパルプに対して200ppm添加した。このときのパルプスラリーのpHは7.7であった。これらのパルプスラリーからTAPPIスタンダードシートマシンにより坪量250g/m²の紙を抄造し、密度(JIS P-8118)、テーバー式こわさ(JIS P-8125)、インターナルボンドテスターで内部強度(J TAPPI No. 54)を測定した。実施例2～7及び比較例1～6で製造した製紙用添加剤についても同様に抄造・測定を行った。測定結果は表2に示した。

【0042】参考例

パルプスラリーに添加する製紙用添加剤を、分岐型共重合紙力剤(ミサワセラミックス(株)ポリアクロンML-380R)、アニオン紙力剤(ミサワセラミックス

(株) ポリアクロンST-13)、嵩高剤((株) BASF製sursol VL)、又は生(未変成)デンプン(三和澱粉(株))に替えて抄造した以外は応用例と同様である。測定結果を表3に示した。

【0043】

【発明の効果】表3に示すとおり、従来の製紙用添加剤では、密度を抑えて厚さを稼ぐか、紙力を挙げて弾性率を高めることは可能であるが、剛度の向上をもたらすことはできなかった。

【0044】また、未糊化デンプングラフトポリマーではあるが、表2の比較例1~7のような本発明範囲から

表 1

	(A)成分		(B)成分		(C)成分			(D)成分			(E)成分	濃度	pH	vis
	CS	CAS	AM	MAM	DM	DM・BQ	DMAPAA	IA	AA	MA	AN			
実施例1	70.0		28.8		0.6			0.6				30.0	4.45	8.800
実施例2		70.0	28.8		0.6			0.6				30.0	4.38	7.600
実施例3	70.0			29.0	0.5			0.5				30.0	4.44	8.400
実施例4	70.0		29.0			0.6		0.4				30.0	4.60	6.200
実施例5	70.0		28.6				0.6	0.8				30.0	4.44	10.200
実施例6	70.0		28.0		0.8				1.2			30.0	4.40	9.800
実施例7	70.0		29.0		0.4					0.6		30.0	4.41	9.300
比較例1	97.0		3.0									30.0	4.05	250
比較例2	8.0		90.0		1.0			1.0				30.0	4.40	9.700
比較例3	70.0		2.0		14.0			14.0				30.0	4.35	3.800
比較例4	40.0		10.0		50.0							30.0	4.00	1.600
比較例5	40.0		10.0						50.0			30.0	4.48	1.800
比較例6	40.0		10.0								50.0	30.0	4.10	1.100
比較例7	70.0		28.8		0.6			0.6				30.0	4.43	11.500

(A) 成分: CS=コーンスターチ(三和澱粉(株))、CAS=カチオン化澱粉(三和澱粉(株))

(B) 成分: AM=アクリルアミド、MAM=メタアクリルアミド

(C) 成分: DM=N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート

DM・BQ=N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート・ベンジルクロライド4級塩

: DMAPAA=N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

(D) 成分: IA=イタコン酸、AA=アクリル酸、MA=マレイン酸

(E) 成分: AN=アクリロニトリル

【0048】

【表2】

外れる製紙用添加剤では、やはり剛度向上に結びつかない結果となった。

【0045】これらと比較して、本発明による未糊化デンプングラフトポリマー(表2の実施例1~7)は、添加量に伴い内部強度、剛度共に確実に上昇する傾向が認められた。

【0046】したがって、本発明による未糊化デンプングラフトポリマーが、優れた性能を有していることは明らかである。

【0047】

【表1】

13
表 2

供試薬品	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	内部強度 kg・cm	剛度 mN・m
実施例 1	262.8	0.787	3.61	5.61
実施例 2	262.5	0.781	3.59	5.53
実施例 3	263.1	0.778	3.56	5.55
実施例 4	261.7	0.778	3.57	5.62
実施例 5	260.5	0.775	3.50	5.51
実施例 6	260.8	0.778	3.41	5.59
実施例 7	259.6	0.781	3.34	5.56
比較例 1	261.4	0.772	2.55	4.69
比較例 2	260.1	0.781	4.89	4.97
比較例 3	259.9	0.769	2.53	4.68
比較例 4	261.5	0.773	2.78	4.79
比較例 5	260.1	0.770	2.94	4.72
比較例 6	262.9	0.774	2.55	4.96
比較例 7	261.9	0.780	4.34	4.82

【0049】
【表 3】

10

20
表 3

供試薬品	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	内部強度 kg・cm	剛度 mN・m
分岐型共重合紙力剤	260.5	0.790	4.00	5.11
アニオン紙力剤	260.1	0.776	2.88	4.12
嵩高剤	261.0	0.714	1.09	4.40
生デンプン	260.6	0.780	2.61	4.60

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.